

FR1577792

CAS

L1 ANSWER 1 OF 1 CAPLUS COPYRIGHT 2011 ACS on STN

AN 1970:122376 CAPLUS

DN 72:122376

OREF 72:22033a,22036a

TI Glycidyl ethers

PA Reichhold-Albert-Chemie A.-G.

SO Fr., 12 pp.

CODEN: FRXXAK

DT Patent

LA French

FAN.CNT 1

PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI FR 1577792		19690808	FR	19680827 <--
DE 1643497		DE		
PRAI DE		19670902		

AB The title ethers are prepd. by reaction of a mono- or polyphenol with excess epichlorohydrin (I) (5-8 moles/phenolic OH group) in alk. medium in the presence of 5-10 wt. % (on I) of an aliphatic alc. with limited water soly. For example, a mixt. of 1200 g I, 85 g iso-BuOH, 2 g H₂O, and 330 g bisphenol A at 85.degree. was treated with 120 g solid NaOH, and the excess I, iso-BuOH, and H₂O of reaction were eliminated at 60-120.degree. in vacuo. The product was kept 1 hr under high vacuum at 120.degree. and taken up in 500 g MeCOCH₂CHMe₂, washed twice with 600 ml H₂O, and the solvent eliminated to give 470 g liq. polyglycidyl ether, epoxide equivalence 190, Hoeppler viscosity 7600 cP. The same reaction carried out in the absence of iso-BuOH gave polyglycidyl ether of epoxide equivalence 192 and Hoeppler viscosity 19,000. Ethers prepd. according to the given procedure showed little increase of viscosity after 24 hr at 120.degree..

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

MINISTÈRE
DU DÉVELOPPEMENT INDUSTRIEL
ET SCIENTIFIQUE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE



⑪ 1.577.792

BREVET D'INVENTION

- ②① N° du procès verbal de dépôt 164.242 - Paris.
②② Date de dépôt 27 août 1968, à 14 h 14 mn.
Date de l'arrêté de délivrance 30 juin 1969.
④⑥ Date de publication de l'abrégé descriptif au
Bulletin Officiel de la Propriété Industrielle. 8 août 1969 (n° 32).
⑤① Classification internationale C 07 d.

- ⑤④ **Procédé de préparation d'éthers glycidiques.**

- ⑦② Invention :

- ⑦① Déposant : Société dite : REICHHOLD-ALBERT-CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, résidant
en République Fédérale d'Allemagne.

Mandataire : H. Gouveral, Ingénieur-Conseil en Propriété Industrielle.

- ③⑦ Priorité conventionnelle :

- ③② ③③ ③① *Brevet déposé en République Fédérale d'Allemagne le 2 septembre 1967,
n° R 46.822 au nom de la Société dite : Reichhold Chemie Aktiengesell-
schaft (ancienne raison sociale de la demanderesse).*

Comme on sait, on prépare des éthers glycidyliques de mono-phénols ou de polyphénols en faisant réagir sur de l'épichlorhydrine, en présence d'un alcali, des composés renfermant le groupe hydroxyle phénolique. On peut dans ce cas procéder de telle sorte qu'on utilise, 5 pour préparer des éthers glycidyliques solides, par groupe hydroxyle phénolique, de une à deux moles d'épichlorhydrine, et qu'on utilise, pour préparer les éthers glycidyliques liquides, de bas poids moléculaire, de 3 à 20 moles d'épichlorhydrine par groupe hydroxyle phénolique.

10 Le chlorure de métal alcalin se formant en tant que sous-produit lors de la réaction peut être éliminé suivant différentes méthodes.

Suivant le procédé décrit dans le D.A.S. 1.081.666, on effectue la préparation des éthers glycidyliques liquides à l'abri 15 de l'eau. Un tel procédé présente l'inconvénient que tout d'abord le sel de métal alcalin des monophénols ou des polyphénols doit être préparé sous forme sèche. La récupération du phénolate n'ayant pas réagi, à partir du chlorure de métal alcalin se formant lors de la réaction sur l'épichlorhydrine, est également incommode.

20 Dans les procédés connus (Cf. brevet allemand 1.016.273), dans lesquels on travaille en présence d'eau, on peut procéder de telle sorte que dans une solution renfermant une mole des mono-phénols ou des polyphénols dans 3 à 10 moles d'épichlorhydrine par groupe hydroxyle phénolique, on ajoute au reflux, par portions, un 25 alcali solide ou une solution aqueuse d'alcali à 15 % au moins, qu'on ajuste la température du mélange réactionnel de manière que celui-ci ne renferme que de 0,3 à 2 % en poids d'eau et qu'on élimine l'eau résiduelle par distillation azéotropique, conjointement avec l'épichlorhydrine. Le chlorure de métal alcalin qui s'est formé lors de la 30 réaction est séparé par filtration après élimination de l'épichlorhydrine en excès et reprise du résidu dans un solvant convenable. Ce procédé présente l'inconvénient que par suite du contact de l'épichlorhydrine chaude avec l'alcali, il se produit à la température relativement élevée qui règne, des réactions secondaires indésirables 35 qui conduisent à des pertes d'épichlorhydrine, à des éthers glycidyliques présentant des viscosités relativement élevées et à des fractions de résine gélifiées. Une autre perte d'épichlorhydrine se produit du fait que l'eau, séparée par voie azéotropique, renferme de 5 à 10 % en poids d'épichlorhydrine dont la récupération à partir de 40 ladite eau serait coûteuse.

Suivant un autre procédé connu, qui est décrit dans le D.A.S. 1.131.413 et qui doit essentiellement être effectué en continu, on travaille en présence de cétones comportant jusqu'à quatre atomes

de carbone. Ce procédé présente toutefois l'inconvénient qu'une grande quantité de cétone se trouve perdue avec la phase aqueuse séparée, et dont la récupération augmente le coût du procédé. En outre, on obtient des résines d'une viscosité relativement élevée.

5 Suivant le procédé qui est décrit dans le D.A.S. 1.128.667, l'alcali est dissous dans un alcool inférieur et ajouté ensuite lentement à une solution du polyphénol dans une épihalohydrine. Lorsque la réaction est terminée, on élimine ensemble, par distillation, l'épihalohydrine en excès et l'alcool. Avec ce procédé, une opération
10 en circuit fermé à l'échelle industrielle est toutefois à peine possible, du fait que l'eau réactionnelle s'enrichit dans le distillat et que, pour préparer la solution alcoolique d'alcali, seuls conviennent des alcools de bas poids moléculaire qui sont solubles dans l'eau.

15 Dans le brevet américain 2.848.435, il a été proposé de préparer des éthers glycidyliques en présence d'un mono-alcool secondaire, spécialement de butanol secondaire, auquel cas, à l'encontre de l'utilisation d'alcools primaires comme l'alcool éthylique ou l'alcool isopropylique, l'avantage doit résider dans le fait qu'il
20 doit se produire des pertes moindres en épichlorhydrine, par suite de la formation des éthers glycidyliques à partir des alcools correspondants. Suivant ce procédé, on obtient seulement, avec un rendement non satisfaisant, des éthers glycidyliques d'une viscosité relativement élevée.

25 L'un des objets de l'invention est qu'on puisse obtenir, sous une forme très pure, des éthers glycidyliques de monophénols ou de polyphénols par réaction du groupe hydroxyle phénolique sur un excès d'épichlorhydrine en présence d'un alcali.

 Un autre objet de l'invention est la réalisation d'un procédé pour préparer des éthers glycidyliques particulièrement intéressants des monophénols ou des polyphénols, c'est-à-dire ceux qui sont
30 faiblement visqueux, présentent un faible équivalent d'époxyde et ne présentent qu'une teneur en chlore minime, tout en possédant une grande stabilité de la viscosité (mesurée suivant DIN 16945.4.2.), et
35 en fournissant de bons rendements et de bonnes conversions par unité de temps.

 La présente invention est relative à un procédé pour préparer des éthers glycidyliques de monophénols ou de polyphénols, par réaction d'un monophénol ou d'un polyphénol sur un excès d'épichlorhydrine en milieu alcalin, tandis qu'on fait réagir un monophénol ou
40 un polyphénol sur de l'épichlorhydrine en excès, rapporté au groupe hydroxyle phénolique, en présence d'au moins 98 % d'un équivalent d'hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux par équivalent de

groupe hydroxyle phénolique, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'on effectue la réaction par chauffage en présence de 5 à 25 % en poids d'un alcool aliphatique soluble dans l'eau de façon limitée (rapporté à la quantité d'épichlorhydrine mise en jeu) et qu'ensuite
5 on sépare du mélange réactionnel, par distillation, l'épichlorhydrine en excès, l'alcool soluble dans l'eau de façon limitée et l'eau réactionnelle formée, puis qu'on isole l'éther polyglycidylique formé en le reprenant dans un solvant organique convenable, en lavant la solution avec de l'eau et en éliminant le solvant pour séparer le chlorure de métal alcalin ou le chlorure de métal alcalino-terreux.
10

Comme monophénols ou polyphénols, on peut utiliser le phénol proprement dit, l'ortho-crésol, le méta-crésol ou le para-crésol, le 1,2,4-xylénol, le 1,2,6-xylénol, le 1,2,3-xylénol, le 1,2,5-xylénol, le 1,3,4-xylénol et le 1,3,5-xylénol, le p-tertio-butylphénol,
15 l'ortho-phénylphénol, le méta-phénylphénol et le para-phénylphénol, les amyl-phénols isomères, les octyl-phénols et les nonyl-phénols, le résorcinol, l'hydroquinone, le 1,4-dihydroxy-naphtalène et d'autres dihydroxy-naphtalènes, le 4,4'-dihydroxy-diphényle, le 2,2'-dihydroxy-diphényle et d'autres dihydroxy-diphényles isomères, le 4,4'-dihydroxy-diphénylméthane, le 4,4'-dihydroxy-benzyle, ainsi que des dihydroxy-diphénylméthanes substitués, tels qu'ils se forment par condensation acide de phénols avec des aldéhydes ou des cétones, en particulier la 4,4'-dihydroxy-diphényl-2,2-propane préparable à partir de phénol et d'acétone, le produit dénommé diphénylolpropane ou le bis-
20 phénol A, ainsi que le dihydroxy-diphénylcyclohexane. Comme autres exemples, on indiquera :
le 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tétraméthyl-diphénylméthane,
le 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tétraméthyl-diphényl-2,2-propane,
le 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tétra-p-tertio-butyl-diphénylméthane,
30 le 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tétra-p-tertio-butyl-diphényl-2,2-propane,
le 4,4'-dihydroxy-3,3'-diméthyl-5,5'-di-p-tertio-butyl-diphénylméthane,
le 4,4'-dihydroxy-3,3'-diméthyl-5,5'-di-p-tertio-butyl-diphényl-2,2-propane,
le 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tétra-amyl-diphénylcyclohexane,
35 le 4,4'-dihydroxy-3,3',5,5'-tétra-p-tertio-butyl-diphénylcyclohexane,
le 4,4'-dihydroxy-3,3'-diméthyl-5,5'-di-p-tertio-butyl-diphénylcyclohexane.

Les polyphénols utilisés comme substances de départ peuvent, à côté des groupes hydroxyles phénoliques, renfermer encore dans la
40 molécule également d'autres substituants ou groupes fonctionnels, par exemple des restes hydrocarbonés, des groupes éther, des groupes ester, des atomes d'halogène, des groupes hydroxyle et d'autres groupes, dans la mesure où cela ne perturbe pas la réaction. On envisage par suite : la 4,4'-dihydroxy-diphénylsulfone, le tétrabromo-

bis-phénol, le tétrachloro-bis-phénol, des chlorohydroquinones, le méthyl-résorcinol et la phloroglucine.

On envisage également des polyphénols, par exemple des résines novolaques, qui sont obtenues en condensant, avec l'aide
5 d'un catalyseur acide, du phénol, du para-crésol ou d'autres phénols substitués, avec des aldéhydes comme le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'aldéhyde crotonique, etc., les produits de condensation de phénols avec le cardanol, tels qu'ils sont décrits dans le brevet américain 2.317.607, les produits de condensation de phénols avec des diols
10 aliphatiques tels qu'ils sont décrits dans le brevet américain 2.321.620, et les produits de condensation de phénols avec des huiles grasses non saturées, tels qu'ils sont décrits dans le brevet américain 2.031.586.

L'énumération qui précède des composés convenant comme
15 substances de départ n'est pas limitative. Une liste détaillée des composés envisagés est, par exemple, contenue dans l'ouvrage intitulé "Epoxydverbindungen und Epoxydharze" et publié par A.M. Paquin aux Editions Springer-Verlag, 1958, pages 236 à 307.

De préférence, on utilise le phénol, le p-tertio-butyl-
20 phénol, le bis-phénol A et le tétrabromo-bis-phénol.

Comme hydroxydes de métaux alcalins ou alcalino-terreux, on envisage les composés solides, en grains ou en poudre, l'hydroxyde de sodium étant l'hydroxyde préféré de métal alcalin.

Lors de la réaction, on utilise de 3 à 15, de préférence
25 de 5 à 8 moles d'épichlorhydrine par groupe hydroxyle phénolique. On utilise de 5 à 25 % en poids d'un alcool soluble dans l'eau de façon limitée, comme le n-butanol, l'isobutanol, l'alcool butylique secondaire, les différents pentanols ou hexanols isomères, de préférence l'isobutanol ou le n-butanol, et à vrai dire dans une quantité de 5
30 à 10 % en poids, rapporté à la quantité d'épichlorhydrine mise en jeu. La réaction est effectuée en présence de 98 à 105 % en poids d'un hydroxyde équivalent de métal alcalin ou de métal alcalino-terreux solide, par équivalent de groupe hydroxyle phénolique, qui est ajouté par portions à une température de 50 à 100°C, de préférence de 75 à
35 95°C, sous la pression normale ou sous pression réduite. Après l'addition de l'hydroxyde de métal alcalin ou alcalino-terreux, on laisse la réaction se terminer en 30 minutes environ, à une température de l'ordre de 80 à 100°C. Sous pression réduite et à une température de 60 à 70°C, on élimine à nouveau par distillation suffisamment de
40 l'épichlorhydrine en excès pour que l'eau réactionnelle formée soit éliminée de la charge, on sépare ensuite par filtration l'halogénure métallique formé lors de la réaction et concentre davantage sous vide, en chauffant la charge jusqu'à 120°C. On peut encore filtrer

drate la solution xylénique en circuit fermé en renvoyant le xylène dans le ballon, élimine après la déshydratation en circuit fermé encore environ 50 g de xylène et filtre la solution résineuse. On débarrasse ensuite cette dernière, dans un ballon propre, du xylène
5 par distillation sous vide, finalement à 150° sous un vide de 720 à 740 mm de mercure qui est maintenu pendant deux heures.

On obtient une résine époxyde visqueuse d'une équivalence d'époxyde de 255 et d'une viscosité Höppler (mesurée à 25°) de 900 poises, résine qui convient pour des enrobages des enduits ignifuges.

10

EXEMPLE 9

Dans un récipient réactionnel en un matériau inoxydable qui est pourvu d'un chauffage indirect, d'une chemise de refroidissement, d'un agitateur et d'un dispositif de distillation, on chauffe, à 85°,

15

6.000 kg d'épichlorhydrine,

425 kg d'isobutanol et

1.650 kg de bis-phénol.

20

Par un sas équipé d'une roue à aubes, on ajoute en deux heures et demie 600 kg de soude caustique. On refroidit pour évacuer la chaleur réactionnelle et effectue en outre, en recyclant le distillat, une distillation plus ou moins forte en circuit fermé, à une température de 85 à 90° sous une pression de 500 à 600 mm de mercure. Lorsqu'on a fini d'ajouter la soude caustique, on continue de procéder comme décrit dans l'exemple 2. On obtient 2.370 kg de l'éther
25 polyglycidyle liquide d'une équivalence d'époxyde de 189 et d'une viscosité Höppler (mesurée à 25°) de 9.300 cPo.

EXEMPLE 10

30

Suivant les indications données dans l'exemple 2, on fait réagir et traite 1.265 g d'une épichlorhydrine technique renfermant environ 5 % de xylène, 85 g d'isobutanol et 330 g de bis-phénol A. On obtient 465 g de l'éther polyglycidyle d'une équivalence d'époxyde de 191 et d'une viscosité Höppler qui, mesurée à 25°, est de 10.300 cPo. L'augmentation de la viscosité, après un stockage de 24 heures à 120°, est de 0,63 %.

35

Le tableau montre que, vis-à-vis des produits de comparaison, les éthers polyglycidyliques qui ont été préparés suivant le procédé conforme à l'invention se caractérisent par une augmentation de viscosité plus faible, ce qui parle en faveur d'une pureté plus grande des autres produits. Cela est surtout important pour la mise en oeuvre de ces éthers polyglycidyliques dans le secteur électrique. Une telle pureté ne peut, quant au reste, être obtenue qu'au prix d'une distillation moléculaire coûteuse des éthers polyglycidyliques.

EXEMPLE 6

10

On effectue le même essai que suivant l'exemple 2, mais sans ajouter les deux grammes d'eau.

On obtient 469 g de l'éther polyglycidylique d'une équivalence d'époxyde de 186 et d'une viscosité qui, mesurée à 125°, est de 12.100 cPo.

EXEMPLE 7

On effectue le même essai que suivant l'exemple 2, mais utilise, au lieu de 85 g d'isobutanol, 85 g d'un mélange d'alcools pentyliques isomères présentant un domaine d'ébullition de 137 à 144° sous une pression de 760 mm de mercure, une densité d_4^{20} de 0,847 et un indice de réfraction n_D^{20} de 1,4210.

On obtient 480 g de l'éther polyglycidylique du bis-phénol, d'une équivalence d'époxyde de 190, d'une viscosité Höppler de 10.900 cPo (mesurée à 25°) et d'une teneur globale en chlore de 0,3 % en poids.

EXEMPLE 8

Dans un ballon à trois tubulures qui est équipé d'un thermomètre, d'un agitateur et d'un réfrigérant à reflux, on maintient, à 85°, 216 g de tétrabromo-bis-phénol, 147 g de bis-phénol, 980 g d'épichlorhydrine et 85 g d'isobutanol. A cette température, on ajoute par portions, en deux heures et demie, 83 g d'hydroxyde de sodium solide. Lorsque l'addition est terminée, on maintient encore pendant 30 minutes à 90°. Ensuite, après avoir installé une allonge de distillation, on fait le vide avec soin et élimine sous pression réduite, à des températures qui sont au début de 60° et finalement de 120°, l'épichlorhydrine en excès, l'isobutanol et l'eau réactionnelle. A 120°, on maintient encore pendant une heure un vide total (environ 720-740 mm de mercure). On laisse ensuite refroidir à 100° et supprime le vide en introduisant du CO₂. On dissout le résidu, dans le ballon, dans 520 g de xylène, puis ajoute 390 g d'eau. On agite l'eau pendant 10 minutes à 90°, pour dissoudre le chlorure de sodium qui s'est séparé. On sépare ensuite la phase aqueuse, déshy-

TABLEAU

	Exemple 1	Exemple 2	Exemple 3
Viscosité de départ à 120°	14,65 cPo	14,31 cPo	12,09 cPo
Viscosité au bout de 24 h à 120°	14,72 cPo	14,39 cPo	12,18 cPo
Augmentation	0,07 cPo	0,08 cPo	0,09 cPo
Augmentation en %	0,48	0,56	0,75

	Exemple 4	Exemple 6	Essai comparatif
Viscosité de départ à 120°	15,22 cPo	13,91 cPo	15,41 cPo
Viscosité au bout de 24 h à 120°	15,32 cPo	13,97 cPo	15,81 cPo
Augmentation	0,10 cPo	0,06 cPo	0,4 cPo
Augmentation en %	0,65	0,43	2,6

Ether polyglycidyle usuel dans le commerce			
Viscosité de départ à 120°		14,51 cPo	
Viscosité au bout de 24 h à 120°		15,78 cPo	
Augmentation		0,27 cPo	
Augmentation en %		1,86	

Comparaison :

On effectue le même essai que suivant l'exemple 2, mais en l'absence d'isobutanol.

- On obtient un éther polyglycidyle d'une équivalence d'époxyde de 192 et d'une viscosité Höppler qui, mesurée à 25°, est de 19.000 cPo, ce qui prouve que dans le procédé conforme à l'invention on obtient des résines plus faiblement visqueuses.

EXEMPLE 3

- 10 On effectue le même essai que suivant l'exemple 2, mais utilise 1.600 g d'épichlorhydrine au lieu de 1.200 g.

On obtient 473 g de l'éther polyglycidyle d'une équivalence d'époxyde de 185 et d'une viscosité Höppler qui, mesurée à 25°, est de 8.940 cPo.

EXEMPLE 4

- 15 On effectue l'essai suivant l'exemple 2. Dans ce cas, on utilise toutefois le distillat de l'exemple 2, débarrassé de la faible phase aqueuse, qui pèse 1.000 g environ, et le complète avec 305 g d'épichlorhydrine et 4 g d'isobutanol.

- 20 On obtient un éther polyglycidyle d'une équivalence d'époxyde de 195 et d'une viscosité Höppler qui, mesurée à 25°, est de 14.500 cPo.

EXEMPLE 5

- 25 On effectue le même essai que suivant l'exemple 2, mais utilise, à la place du bis-phénol A, 477 g de p-tertio-butylphénol.

On obtient 630 g de l'éther glycidyle liquide, d'une équivalence d'époxyde de 230 et d'une viscosité Höppler qui, mesurée à 25°, est de 18 cPo.

- 30 La stabilité de la viscosité des différents éthers polyglycidyles, mesurée suivant DIN 16.945. 4.2, est indiquée dans le tableau qui suit.